

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-056202

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 08-208486

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 07.08.1996

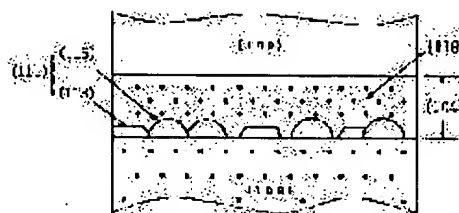
(72)Inventor : UDAGAWA TAKASHI

(54) SHORT WAVELENGTH LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To emit blue green and green light having shorter wavelengths than blue light by employing an emission layer where a mixture crystal of potassium nitride/indium containing relatively low concentration of indium is included, as a light emitting material, in a mother phase composed of III nitride compound semiconductor.

SOLUTION: A light emitting material 111 composed of III nitride compound semiconductor containing indium presents in a mother phase 119 while being dispersed. An emitting layer 104 comprising the light emitting material 111 and the mother phase 119 is arranged between a first layer 108 and a second phase 109. The majority of light emitting material 111 is present on the surface of the first layer 108 and buried in the mother phase 119 as a result. The light emitting material 111 and the first layer 108 principally comprise an identical compositional system but the light emitting material 111 contains indium. Consequently, they have a different band gap and a different lattice constant. Furthermore, a half-band width of emission spectrum becomes narrower.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3090057

[Date of registration] 21.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 56202

(43) 公開日 平成10年(1998)2月24日

(51) Int. Cl.⁶

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H01L 33/00

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数 5

OL

(全18頁)

(21) 出願番号 特願平8-208486

(22) 出願日 平成8年(1996)8月7日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社秩父研究所内

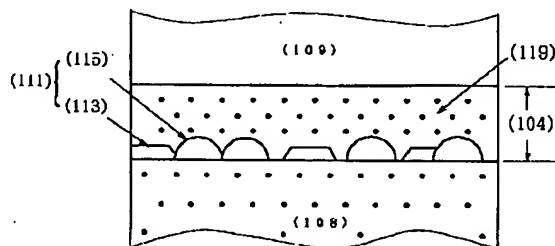
(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 短波長発光素子

(57) 【要約】

【課題】 作製が容易で、発光特性の均一性に優れる短波長発光素子を得る。

【解決手段】 発光層を成膜が容易な低インジウム組成比の III 族窒化物化合物半導体の微小結晶体を含む III 族窒化物化合物半導体からなる母相から形成する。母層は発光層の上・下に設けるいずれかの層の構成材料を主体に構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光層を上下のクラッド層で挟んだ $Al_xGa_{1-x}N$ 系ダブルヘテロ構造のLEDであって、該発光層が $Al_xGa_{1-x}N$ からなる母相中に $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ からなる微小結晶体を混在したものであることを特徴とする短波長発光素子。

【請求項2】 発光体の表面積の増加に伴い、発光層中の母相の層厚を減少させてなることを特徴とする請求項1に記載の短波長発光素子。

【請求項3】 母相が窒化ガリウムであり、該母相中に混在する微小結晶体の直径が5nm以下であり、母相の厚さが100nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の短波長発光素子。

【請求項4】 母相が窒化ガリウム又は窒化アルミニウム・ガリウムであり、該母相中に混在する微小結晶体の直径が8nm以下であり、母相の厚さが100nm以下であり、青色帯域の発光を呈することを特徴とする請求項1又は2に記載の短波長発光素子。

【請求項5】 母相がp形窒化アルミニウム・ガリウムであり、該母相中に混在する微小結晶体の直径が12nm以下であり、母相の厚さが15nm以下であり、緑色帯域の発光を呈することを特徴とする請求項1又は2に記載の短波長発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 窒化物化合物半導体から構成される発光層を具備してなる発光素子に係わり、特に、青色や緑色等の発光ダイオード(LED)等の短波長発光素子用途の発光層の構成に関する。

【0002】

【従来の技術】 旧来より、青色或いは緑色の発光をもたらす化合物半導体材料としては、発光色の波長に対応した禁止帯幅(バンドギャップ)を有するセレン化亜鉛($ZnSe$)等のII-VI族化合物半導体やリン化ガリウム(GaP)やリン化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶($AlGaInP$)のIII-V族化合物半導体が公知である(「NIKKEI ELECTRONIC'S 1994. 2. 28 (no. 602)」、93~102頁参照)。最近では、旧来のII-VI族或いはIII-V族化合物半導体に代替して、一般式 $Al_xGa_yIn_zN$ ($x+y+z=1$, $0 \leq x, y, z \leq 1$) で総括される窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶系のIII族窒化物化合物半導体が青色或いは緑色等の短波長LED用途の発光層として利用されている(ジャーナル オブ アプライド フィジクス(J. Appl. Phys.), 76(12)(1994)、8189~8191頁参照)。或いは窒素(元素記号: N)に加え砒素(元素記号: As)やリン(元素記号: P)等の第V族元素を構成元素として含む砒化窒化ガリウム($GaNAs$)等の窒化ガリウム(GaN)系III族窒

化物化合物半導体も短波長光を発するLED等の発光素子に適する材料として開示されるに至っている(特開平4-192585号公報及び特開平4-236477号公報参照)。特に、上記一般式に於いて $x=0$ に該当する窒化ガリウム・インジウム混晶(Ga_yIn_zN : $y+z=1$, $z \neq 0$)は、青色光や純緑色光を発する発光層の構成材料として注目されている(特公昭55-3834号公報参照)。最近では、発光波長を視感度(目視感度)の高い約450ナノメートル(nm)とする青色や波長を約525nmとする緑色等の短波長LEDが実現されている(ジャバニーズジャーナル オブ アプライド フィジクス(Jpn. J. Appl. Phys.), Vol. 34, Part 2, No. 7A(1995)、L797~L799頁参照)。

【0003】 旧来からの砒化アルミニウム・ガリウム混晶($AlGaAs$)系LEDと同様に、III族窒化物化合物半導体からなる青色或いは緑色等の短波長LEDに具備された発光部はダブルヘテロ(Double Hetero: DH)構造から構成するのが一般的である(例えば、アプライド フィジクス レターズ(Appl. Phys. Lett.), 64(13)(1994)、1687~1689頁)。更に、具体的に述べれば、発光層が発光層とは異種で、n形、p形と互いに導電形を相違する2層の窒化物化合物半導体層間に配置されたpn接合を備えたDH構造を発光部とするのが通例である(日本学術振興会光電相互変換第125委員会第148回研究会資料(平成6年5月27日)、1~6頁参照)。pn接合型DH構造とすることにより、発光をもたらすキャリア(carrier: 担体)の再結合を効率良く発光層で生じさせることができるからである。これにより、発光の「閉じ込め」効果(例えば、応用物理学会編、「半導体レーザーの基礎」(オーム社、昭和62年5月20日第1版第1刷発行)、1章1~7頁参照)が発揮され発光強度等の発光特性に優れるLEDを得るに好都合となるからである。これが発光部をDH構造から構成する旧来からの慣習的な手法を、III族窒化物化合物半導体短波長LEDに利用する理由である。

【0004】 図1はpn接合型DH構造からなる発光部を備えた従来の青色LEDの断面構造の開示例である(例えば、ジャーナル オブ バキューム サイエンス アンド テクノロジー A(J. Vac. Sci. Technol. , A)、13(3)(1995)、705~710頁参照)。他の開示例でも共通して(例えば、マイクロエレクトロニクス ジャーナル(Microelectronics Journal)、25(1994)、651~659頁)参照)、青色LEDは(0001)方位(c面)のサファイア($\alpha-Al_2O_3$ 単結晶)を基板(101)とし、窒化ガリウム(GaN)からなる低温緩衝層(102)、珪素(Si)をドーピングしたn形窒化アルミニウム・ガリウム混晶(Al

0.15Ga0.85N) からなる下部クラッド層 (103)、
 珪素と亜鉛 (Zn) を共にドーピングした n 形窒化ガリ
 ウム・インジウム混晶 (Ga_{0.94}In_{0.06}N) からなる発
 光層 (104)、マグネシウム (Mg) がドーピングされた
 p 形の窒化アルミニウム・ガリウム混晶 (Al_{0.15}Ga
 0.85N) からなる上部クラッド層 (105)、同じくマ
 グネシウムがドーピングされた p 形の窒化ガリウムから
 なるコンタクト層 (106) から構成されるものとなっ
 ている。発光部 (107) はこれらの n 形窒化アルミニ
 ウム・ガリウム混晶層を下部クラッド層 (103)、n
 形窒化ガリウム・インジウム混晶層を発光層 (10
 4)、p 形窒化アルミニウム・ガリウム混晶層を上部ク
 ラッド層 (105) として構成されている。電場の印荷
 によって n 形の下部クラッド層 (103) から供給され
 る電子 (electron) と p 形の上部クラッド層から
 供給される正孔 (hole) を発光層内に「閉じ込め
 る」ことを意図した DH 構造となっている。一方、実用
 に供されている青色 LED の 2 次イオン質量分析法 (英
 略称: SIMS) に依り測定された構成元素並びにドー
 バントの深さ方向の濃度分布 (デプスプロファイル (d
 ept h p r o f i l e)) を図 2 に掲示する。構成元
 素であるガリウム (元素記号: Ga)、アルミニウム
 (元素記号: Al) 及びインジウム (元素記号: In)
 並びに窒素 (元素記号: N) の濃度プロファイルから判
 断するに、最表層であるコンタクト層 (106) から発
 光層 (104) に至る構成は公表されている如くである
 (「電子情報通信学会誌」、Vol. 78、No. 7
 (1995 年 7 月)、683~688 頁参照)。しか
 し、窒化ガリウム・インジウム混晶からなる発光層 (1
 04) の下部に配置されているのは、公表如くのアルミ
 ニウム組成を 15% と高くする Al_{0.15}Ga_{0.85}N では
 なく、窒化ガリウム (GaN) 若しくはアルミニウム組
 成比を 1% 未満と小さくする窒化アルミニウム・ガリ
 ウム混晶である。「発光の閉じ込め」を担う窒化ガリ
 ウム・インジウム混晶層 (Ga_xIn_{1-x}N) の実際のイン
 ジウムの組成比は公表どおり 0.06 (6%) である
 (ジャーナル オブ クリスタル グロース (J. Cr
 ystal Growth、145 (1994)、91
 1~914 頁参照)。

【0005】実際の下部クラッド層が窒化ガリウムであ
 れ、アルミニウム (Al) 含有窒化ガリウムであれ、発
 光部を構成する DH 構造を接合層の電気伝導形から省み
 るに、上部クラッド層と下部クラッド層は伝導形を相違
 するのが常である。上記の III 族窒化物化合物半導体か
 らなる青色 LED 並びに後述する緑色 LED にあって
 は、上部クラッド層とする窒化アルミニウム・ガリウム
 混晶層は p 形であり、窒化ガリウム (緑色 LED にあ
 っては Ga_{0.95}In_{0.05}N 層) からなる下部クラッド層は
 n 形であるのが通例である。p 形層と n 形層の中間に
 は、上記の如くの窒化ガリウム・インジウム混晶層が発

光層として挿入されている。汎用的な言により従来の D
 H 構造の構成を換言すれば、n 形の第 1 の III 族窒化物
 化合物半導体層 (例えば、下部クラッド層) と p 形の II
 I 族窒化物化合物半導体層 (例えば、上部クラッド層)
 との中間に III 族窒化物化合物半導体からなる発光層が
 配置されているものとなる。更に、上部クラッド層と下
 部クラッド層とは発光層を介して空間的に隔離されてい
 るのが常識である。図 1 に示す従来の青色 LED を例に
 して具体的に述べれば、p 形窒化アルミニウム・ガリ
 ウム混晶 (Al_{0.15}Ga_{0.85}N) からなる上部クラッド層
 (105) は窒化ガリウム・インジウム混晶 (Ga_{0.94}
 In_{0.06}N) からなる発光層 (104) により、n 形窒
 化ガリウム (GaN) の下部クラッド層 (103) と空
 間的に隔離されている。即ち、上部クラッド層並びに下
 部クラッド層とヘテロ接合を形成しているのは発光層で
 あって、上部クラッド層と下部クラッド層とは直接ヘテ
 ロ接合を形成しない構成とするのが常識とされている。

【0006】図 3 は従来の III 族窒化物化合物半導体か
 らなる DH 構造の発光部を備えた緑色 LED の断面模式
 図である (ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライ
 ドフィジクス (Jpn. J. Appl. Phys.)、
 Vol. 34、Part 2、No. 10B (199
 5)、L1332~L1335 頁参照)。発光部の構成
 を観るに、上部クラッド層 (105) は青色 LED の場
 合同じく窒化アルミニウム・ガリウム混晶である。下
 部クラッド層 (103) にも同じく窒化ガリウム (Ga
 N) が採用されている。発光層 (104) は上記の青色
 LED と同じくやはり窒化ガリウム・インジウム混晶か
 ら構成されている。但し、そのインジウム組成比は 0.
 45 と極めて高い。青色よりも長波長の発光を得るため
 には、インジウム組成比をより大とする窒化ガリウム・
 インジウム混晶層を採用するのが従来からの通例であ
 った。具体的には、青色帯から黄色帯へと発光波長を長波
 長化させるには、インジウム組成比を 0.20 から 0.
 70 へと増加させる必要があった (前出の Jpn. J.
 Appl. Phys.)、Vol. 34、Part 2、
 No. 7A (1995)、L798 頁本文左頁参照)。

【0007】しかしながら、例えば、III 族窒化物化合
 物半導体層の形成に極く一般的に利用されている有機金
 属熱分解気相成長法 (一般に、MOCVD、MOVPE
 などと略称される。) にあっても、緑色 LED に発光層
 として採用されている Ga_{0.55}In_{0.45}N 等の高インジ
 ウムの組成比の窒化ガリウム・インジウム混晶層を形成
 するには多大の困難が付随するのが周知となっている。
 一例を挙げれば、結晶性に優れる窒化ガリウム・インジ
 ウム混晶を得るには成長温度並びに成長速度、即ち、気
 相成長に基本的な条件を限定された特定の範囲内に収納
 すべく精密に制御する必要があることが知られている
 (特開平 6-209122 号公報参照)。更に、発光層
 として利用する限り、窒化ガリウム・インジウム混晶層

は光励起により発光を呈する結晶性に関して選り優れたものであることが前提条件（必要条件）となる。光励起の有無はレーザー光を励起光とするフォトルミネッセンス（英略称：PL）法に依って、室温或いは液体窒素温度（77°K（ケルビン））等の低温に於いて簡便に計測できる。しかし、光励起により発光を呈する結晶性に極めて優れた窒化ガリウム・インジウム混晶が得られるのは、従来より開示されている範囲（特開平6-209122号公報参照）より更に狭帯化された極めて狭い範囲であることが経験されている。即ち、発光体としての必要条件を満足する窒化ガリウム・インジウム混晶がもたらされる成長条件の範囲は極めて限定されている。これこそが、窒化ガリウム・インジウム混晶層を発光層とする短波長LEDの作製に付きまとう従来からの技術上の問題点である。

【0008】ましてや、III族原料の成長反応系への供給総量に対するインジウム原料の供給比率（所謂、インジウムの気相組成比）を一定に保持した場合、インジウムの組成比を大とする窒化ガリウム・インジウム層を得るには成長温度を極端に低下させる必要が生ずる（Appl. Phys. Lett.、59（1991）、2251～2253頁参照）。例えば、インジウムの気相組成比を約0.45に設定した場合、設計通りの緑色LEDの発光層として利用されるに足るインジウム組成比が0.45である窒化ガリウム・インジウム混晶層（Ga_{0.55}In_{0.45}N）を形成するには、成長温度を500℃と低温とする必要があることが教示されている。一方では、500℃程度の低温では窒化ガリウム・インジウム混晶の結晶性に顕著な低下を招くのは公知の事実である（NIKKEI MATERIALS TECHNOLOGY 94.4（no.140）（1994）、48～55頁にあって、53頁の本文左欄参照参照）。低温で成膜された窒化ガリウム・インジウム混晶からは、結晶性に劣るが故に強度的に優れた光励起光（ルミネッセンス）は発せられない。要約すれば、青色よりも長波長の発光を期待して高インジウム組成比の窒化ガリウム・インジウム混晶を得ようと欲すれば、必然的に成膜温度を低下させなければならず、それ故に発光体として結晶性に優れた青色よりも長波長の発光用途の窒化ガリウム・インジウム混晶層は安定して得るには困難が伴うのが現実であった。

【0009】更に、追記すれば窒化ガリウム・インジウム混晶をMOCVD法により低温で成長させる際には、III族元素原料とV族元素原料との熱分解効率の相違から、インジウム或いはガリウムの液滴が被堆積物の表面上に発生する。液滴は被堆積物の表面に一様に分布するとは限らず、表面上での液滴の存在密度は異なる。これにより、窒化ガリウム・インジウム混晶からなる発光層の表面状態は粗雑なものとなっているのが現状である。

【0010】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】青色LEDの発光層に採用されている程度の、成膜が比較的容易なインジウム組成比の窒化ガリウム・インジウム混晶からなる発光層から、長波長側の、例えば緑色等の発光を与える発光部の構成を創意すれば、ルミネッセンス発光を呈する結晶性に優れた結晶層を安定的に得るのに伴う従来の問題点は解消される。しかし、青色発光をもたらすエネルギーギャップを有する発光層をそのまま流用しても、通常はそのギャップに対応する波長の光が発光されるのみである。即ち、青色発光をもたらす従来のインジウム組成比を0.06と比較的小さくする窒化ガリウム・インジウム混晶（Ga_{0.94}In_{0.06}N）を備えた発光部の構成は、そのままでは青緑色或いは緑色LED用途の発光層には単純に転化できない。本発明では、従来とは明らかに異なる発光層の構成と発光部の接合構成、即ちIII族窒化物化合物半導体からなる母相中に、成膜が容易である比較的低濃度のインジウムを含有する窒化ガリウム・インジウム混晶結晶体を発光体として含む発光層を使用することをもって、青色よりも長波長側の青緑色及び緑色の短波長発光をも呈する発光素子を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、（1）発光層を上下のクラッド層で挟んだAl_xGa_{1-x}N系ダブルヘテロ構造のLEDであって、該発光層がAl_xGa_{1-x}Nからなる母相中にAl_xGa_yIn_{1-x-y}Nからなる微小結晶体を混在した発光層を配置した短波長発光素子を提供する。本発明では次記の（2）項～

（5）項の態様を満足する発光体を含む発光層並びに発光部の接合構成を備えた（1）に記載の短波長発光素子を提供するものである。（2）発光体の表面積の増加に伴い、発光層の層厚となす母相の層厚を減少させてなることを特徴とする（1）の短波長発光素子。特に、

（3）直径を5nm以下とする略球状の微小結晶体からなる発光体を、窒化ガリウム（GaN）材料を主体として構成される母相中に混在してなる層厚を100nm以下とする発光層を備えたことを特徴とする青色帯域の発光を供する（1）乃至（2）記載の短波長発光素子。

（4）直径を8nm以下とする略球状の微小結晶体からなる発光体を、層厚を50nm以下とする窒化ガリウム（GaN）若しくは窒化アルミニウム・ガリウム混晶材料を主体として構成される母相中に混在してなる発光層を備えたことを特徴とする青緑色帯域の発光を供する（1）乃至（2）の短波長発光素子。（5）直径を12nm以下とする略球状の微小結晶体からなる発光体を、層厚を15nm以下とする窒化アルミニウム・ガリウム混晶材料を主体として構成される母相中に混在してなる発光層を備えたことを特徴とする緑色帯域の発光を供する（1）乃至（2）の短波長発光素子。

（1）乃至（2）の短波長発光素子。（5）直径を12nm以下とする略球状の微小結晶体からなる発光体を、層厚を15nm以下とする窒化アルミニウム・ガリウム混晶材料を主体として構成される母相中に混在してなる発光層を備えたことを特徴とする緑色帯域の発光を供する（1）乃至（2）の短波長発光素子。

【0012】本発明では便宜上、第1層とは発光層の被

堆積層となる発光層の下地側のIII族化合物半導体層を指す。また、第2層とは、発光層を被覆するが如く発光層の上方に設けるIII族窒化物化合物半導体層を云う。また、本発明では第1層を下部クラッド層、第2層を上部クラッド層として利用するを想定している。従って、第2層は通例、第1層より禁止帯幅（バンドギャップ）を大とするIII族窒化物化合物半導体から構成する。第1及び第2層は一般式 $Al_x Ga_y N$ ($x+y=1$, $0 \leq x, y \leq 1$) で総括される窒化ガリウム系若しくは窒化アルミニウム・ガリウム混晶系のIII族窒化物化合物半導体から構成する。また、 $Al_x Ga_y N_a P_{1-a}$ ($0 < a \leq 1$) 及び $Al_x Ga_y N_b As_{1-b}$ ($0 < b \leq 1$) で表されるように、窒素以外にリン(P)やヒ素(As)等の第V族元素を含む窒化物化合物半導体からも構成することができる。

【0013】第1層と第2層は同一の物質から構成しても差し支えないが、第1層及び第2層の電気伝導形は互いに相反するものとする。n形伝導層はドナー不純物濃度を概ね、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を越え、約 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 未満とし、キャリア濃度を大凡、約 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を越え、約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とするのが適する。発光層の下地層として利用する第1層の層厚は約1.5～6.0 μm とする。p形層のアクセプター不純物濃度は概ね、約 10^{18} cm^{-3} ～ 10^{19} cm^{-3} であって、キャリア濃度は窒化アルミニウム・ガリウム混晶層の場合、概ね 10^{17} cm^{-3} 程度である。p形の窒化ガリウムの場合、窒化アルミニウム・ガリウム混晶に比較すればアクセプター不純物の電気的な活性化率が高いため、キャリア濃度は 10^{18} cm^{-3} に到達する場合もある。第1層及び第2層の成膜には、有機金属気相成長(MOCVD)法やハロゲン方式やハイドライド(hydride)方式に依る汎用的な気相成長(VPE)法、或いはまた分子線エピタキシャル(MBE)法などが利用可能である。これらの気相成長法に於いては、亜鉛(Zn)、ベリリウム(Be)やカドミウム(Cd)等の元素周期律表の第II族元素がp形(アクセプター)不純物として共通して使用できる。珪素(Si)、錫(Sn)、硫黄(S)やセレン(Se)等の第IV族及び第VI族元素はこれらの気相成長法によるIII族窒化物化合物半導体層の形成にあって、共通するn形(ドナー)不純物である。

【0014】上記の第1層若しくは第2層を構成するIII族窒化物化合物半導体は、発光層の母相を構成する主たる材料となる。第1層若しくは第2層を構成するIII族窒化物化合物半導体を主体とする母相とは、成分的にこれらのIII族窒化物化合物半導体を主体として成ることを意味している。主体と見なすのは構成比率が概ね、50%を越えることを云う。例えば、第1層を窒化ガリ

$$E \text{ (単位: eV)} = 1.24 \times 10^3 / \lambda \quad \dots \text{式(1)}$$

窒化ガリウム・インジウムはインジウムの組成比如何によって、これらいずれのエネルギーギャップを与えるこ

*ウム(GaN)から構成する場合は、発光体の母相は窒化ガリウム若しくは窒化ガリウムを主体とするIII族窒化物化合物半導体から構成する。また、第2層が窒化アルミニウム・ガリウム混晶であれば、母相材料はアルミニウム組成を同一とする窒化アルミニウム・ガリウム混晶から構成する。

【0015】母相材料に混在させる発光体は、インジウム(In)を含有した $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$ (ただし、 $0 < x+y < 1$) からなるIII族窒化物化合物半導体結晶体から構成する。発光体をなす結晶体とは、単結晶、多結晶或いは非晶質体若しくはこれらが混在してなる微小な結晶体を云う。第1層である $Al_x Ga_{1-x} N$ 結晶上に $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$ を成長させるためのインジウムを含む混合ガスを導入して成長させると、インジウムを含む結晶は $Al_x Ga_{1-x} N$ 結晶の上に粒状に晶出し、成長が進に従って次第にインジウムを含まない母相が晶出するようになる。

【0016】発光体としてインジウムを含有するIII族窒化物化合物半導体混合結晶体とする理由は、インジウムの含有量の調節によりその結晶体の禁止帯幅(バンドギャップ)を短波長の可視光の発光に適するものと容易にできるからである。窒化インジウム(InN)は窒化ガリウム(GaN)や窒化アルミニウム(AlN)或は窒化ホウ素(BN)等の一般的な2元系III族窒化物化合物半導体において、最も小さな約1.8～1.9エレクトロンボルト(eV)の禁止帯幅を有する半導体である(日本産業技術振興協会新材料技術委員会編著、「化合物半導体デバイス」(1973年9月15日、(財)日本産業技術振興協会発行)、399頁参照)。従って、窒化インジウムとそれよりも禁止帯幅を大とする窒化物化合物半導体との混晶化により、青色或いは緑色等の短波長可視光を放出するに好都合なエネルギーギャップを有するインジウム含有結晶体が形成される。例えば、窒化ガリウムと窒化インジウムとの混晶である窒化ガリウム・インジウムにあっては、インジウムの組成比によって禁止帯幅を窒化ガリウムの禁止帯幅である約3.4 eVから窒化インジウムのそれである約2 eVの間で禁止帯幅の変化が許容される(前出の特公昭55-3834号公報参照)。次記する式(1)に示される波長(λ : 単位nm)のエレクトロンボルト(eV)単位のエネルギー(E)への一般的な換算式に依れば、波長を450ナノメートル(nm)近傍とする青色可視光を与えるのは、エネルギーギャップを約2.76 eVとする発光体であり、波長を525 nmとする緑色の短波長光を放射できるのはエネルギーギャップを約2.36 eVとする発光体である。

とができる。これが、インジウムを含有するIII族窒化物化合物半導体結晶体を発光体として利用する所以であ

る。

【0017】本発明では、インジウム含有の $Al_xGa_{1-x-y}In_yN$ III族窒化物化合物半導体からなる発光体を構成するにあって、インジウム組成比 $(1-x-y)$ は成膜の安定性や容易性から20%以下とする。特に、望ましくは2%以上15%以下とする。緑色帯の発光をもたらすに利用されている従来の如く高インジウム組成比の窒化ガリウム・インジウム結晶体は利用しない。インジウム組成比がこの様な比較的の小であれば、結晶性の劣化を来す低温で成膜を実施する必然性から回避されるからである。

【0018】インジウムの組成比は、例えば室温でのフォトルミネッセンス(略称:PL)スペクトルから評価できる。図4はアンドープn形窒化ガリウム(GaN)層(本発明の云う第1層に該当する)上に常圧(大気圧)方式のMOCVD法で830℃で成長させた層厚を約40nmとする珪素(Si)ドープ窒化ガリウム・インジウム結晶体(インジウム組成比 $1-x-y=6\%$)からの室温PLスペクトルである。インジウム組成比が6%程度であれば、この様な比較的高い成膜温度が採用できる。それ故に、低温成長に於ける結晶性の劣化が回避でき、PL発光を与えるに充分な結晶性を保有する窒化ガリウム・インジウム結晶体が得られる。インジウム組成比 $1-x-y$ が20%以下の場合、適正な成長温度範囲は750~850℃の範囲である。図4に示す様に、波長360nm近傍の窒化ガリウムのバンド(band)端発光スペクトルに加え、約380nm近傍の波長に近紫外領域に窒化ガリウム・インジウムに特有のピーク(peak)が出現する。このピークが出現する位置(波長位置)から便宜的にインジウムの組成比が算出できる。実際には、ピークが出現する波長から上記の式(1)を利用してエネルギー値を求め、既に公知となっているインジウム組成比との関係図(特公昭55-3834号公報参照)に照合すれば知れる。ちなみに、インジウム組成比を6%(0.06)とする窒化ガリウム・インジウム結晶体から発せられる近紫外スペクトルピークの位置は波長にして約380nmである。近紫外スペクトルは窒化ガリウム・インジウムに珪素(Si)等のドナー不純物を添加すれば、強度が増強されてピークが明瞭に出現する。このため、インジウム組成比をより簡便に求めることができる。逆に、亜鉛(Zn)等のアクセプター不純物が添加された窒化ガリウム・インジウム混合結晶では、近紫外スペクトルの強度は極端に減衰するか或いは消衰するため、この様な検体からインジウム組成比を求めるには困難が伴う。

【0019】本発明では、発光体を略球状としている。しかし、発光色に依って決定される或る直径の球と等価な表面積或いは内容積を与える発光体であれば、形状は特に厳格に規定されない。図5に本発明に係わる発光体の形状を模式的に例示する。発光体(113~116)

の多くは本発明の云う第1層(108)上に形成されている。発光体の形状は略球体(116)である場合が多い。図番(113)は略球状ではなく平板状の発光体である。平板状体の表面は平坦である場合(114)もあり、半球状(115)等の曲面から構成されている場合もある。図5に記号hで示すのが平板状発光体(113)の高さである。同図中に記号Hで掲示するのが複数の平板状発光体が重層した結果、帰結される高さである。また、図5に記号rで示すのが略球状の発光体の直径である。同図中、記号Rで掲示するのが複数の略球状発光体が合着した結果、帰結される略球状の外形を総括する直径である。中には、高さ或いは直径が特定できない複雑な形状或いは不定形の発光体の出現が想定される。重要なのは発光体の表面積或いは内容積であって、要は発光色に依存して規定される発光体の直径値から算出される表面積或いは内容積を保有する発光体であれば本発明の効力は発揮される。

【0020】発光体を所望する発光波長に適合する大きさ(表面積)の範囲とすれば、発光波長の安定化に更に有利である。本発明では、発光の中心波長を約420ナノメートル(nm)から約470nmの青色帯域の発光を得るために発光体の高さ(直径)を5nm以下とする。略球状の発光体にあつては、直径を同じく5nm以下とする。直径を5nmとする球の体積(内容積)は約 $5.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$ であり、表面積は $3.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ となる。発光体の高さ或いは直径が5nmを越えると発光体からの発光は青紫色から緑色帯へと長波長側に断続的に移動する。発光体の高さ5nm未満を越えると紫外光が発光され可視の短波長光を得るには至らなくなる。従って、視感度が高い青色発光用途の発光体にあつては、発光体の直径は5nm以下で好ましくは、約1~3nmの範囲に収納する。此处で注意を喚起するが、発光体の直径とは単一球の直径である場合もあり(図5参照:同図に記号rで示す)、複数の略球体が合体してなる場合にあつては、合体してなる球体の外形を包含する概略の直径でもある(図5参照:同図に記号Rで示す)。

【0021】5nmより漸次、発光体の直径を増加させれば、それに対応して発光体から発せられる可視短波長光の波長は長波長側へと段階的に移行する。直径を8nm以下とすることにより青緑色や緑色等の緑色系統の発光が得られる。好ましくは、約4~5nmの範囲とすることで波長帯域を約480~510nmとする青緑色系統の発光が得られる。更に、発光体の大きさを12nm以下、好ましくは5nm前後とすれば、波長帯域を約520~約530nmとする純緑色の発光を得ることが可能となる。

【0022】発光体の高さ或いは直径を規定された範囲内に収納するには、従来の如く成長温度(成膜温度)と成長速度の組み合わせにより決定される特異な範囲(前

出の特開平 6-209122 号公報参照)を踏襲する以前に、より根本的な成長環境の整備が前提である。その成長環境とは、成長反応系内に於けるインジウム原料と窒素原料との十分な混合をもたらす空間領域の設置である。特に、MOCVD法により窒化ガリウム・インジウムを成膜するにあたり一般的に利用されている III 族元素の原料としてトリメチルガリウム ($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) 及びトリメチルインジウム ($(\text{CH}_3)_3\text{In}$) を、V 族の窒素原料としてアンモニア (NH_3) を利用する成長反応系にあって、サファイア等の基板の上に窒化ガリウム・インジウム結晶体を成膜する際には、少なくとも基板の鉛直上方約 5 cm に至る領域内でインジウム源であるトリメチルインジウムと窒素源であるアンモニアとを、これらが被堆積物表面に到着する以前に予め充分に混合できる空間領域を設けるのが重要である。この領域に於ける好ましい温度範囲は被堆積物の温度が約 800℃ である場合、約 300℃ から約 780℃ である。この様な被堆積物表面から鉛直上方の温度環境 (分布) は成長雰囲気構成する気体種の変更や複数の気体から構成される成長雰囲気構成にあっては、それらの気体の構成 (混合) 比率に変更を加えることをもって調整することができる。インジウム源を従来から慣習的に利用されている上記のルイス (Lewis) 酸性のトリメチルインジウムに代替してルイス酸性の性質を殆ど呈示しないシクロペンタジエニルインジウム ($\text{C}_5\text{H}_5\text{In}$) としても (J. Electron. Mater., 25 (3) (1996)、407~409 頁参照)、上記の予混合の施策は重要である。これは、インジウム源となす原料分子のルイス (Lewis) 酸性の性質の有無に依らず、即ち、ルイス (Lewis) 塩基であるアンモニアとの複合体化反応の有無に依存せず (J. Crystal Growth, 107 (1991)、360~364 頁参照)、この様な予混合の施策が重要であることを教示している。従って、窒素源にアンモニアに替わる例えば、ヒドラジン (NH_2-NH_2) 類及びメチルヒドラジン等のヒドラジンの誘導体類或いはアミン類等を採用しても上記の予混合の措置を設けるのが好ましいことに変化はない。

【0023】上記の原料ガス相互の予混合は被堆積物たる結晶基板の表面から垂直方向に約 5 cm 至る空間領域内に、原料ガスの滞留を促す予混合室或いは搾孔される拡散板等により原料の相互の混合を促進する空間を配備することをもって効率良く達成される。本発明者により窒化ガリウム・インジウム結晶体の常圧 (大気圧) 方式 MOCVD 成長に適するものとして創案された予混合機構を図 6 に例示する。インジウム原料はインジウム原料導入用配管 (117) を通じて原料ガスを被堆積物 (118) の表面に供給する (吹き付ける) ために設置されたノズル (120) 内に導入される。窒素原料も同じく窒素原料導入用配管 (121) を通じてノズル (1

20) 内部に供給される。これらの原料ガスは成長環境内に生じた圧力差に因り、ノズル (120) 内部を下方の被堆積物表面に向けて移動する。ノズル (120) の下方にはほぼ直線的に移動した原料ガスは円形に搾孔された拡散孔を格子状に配置した第 1 の円形拡散板 (122) の上面に到達した後、第 1 の拡散板 (122) の下流側 (被堆積物表面側) に数 cm 程度の間隔を隔てて設置された第 2 の円形拡散板 (123) との空間に流入する。第 2 の拡散板は第 1 の拡散板とは拡散孔の配置を異にしており、数ミリメートル (mm) 程度の円形の拡散孔が円形拡散板の中心を中心として放射状に設けられている。第 2 の拡散板はその拡散孔が第 1 の拡散板の拡散孔 (搾孔) 位置と原料ガスの流通方向 (略鉛直方向) に一致を見ない様に、即ち、原料ガスの略鉛直方向への一方的な流通を阻害するように配置されている。これにより、原料ガスの第 1 及び第 2 の拡散板 ((122) 及び (123)) との中間の空間領域に原料ガスを滞留させることが可能となり、原料ガス相互の予備の混合が果たされる仕組みとなっている。実際には、第 1 の拡散板 (122) の上面 (原料ガス導入側) は被堆積物 (118) の表面から 4.5 cm の高さに位置している。高さの低い島状平板体或いは直径の小さい略球状体を得るために、インジウム源等の原料ガスをパルス (pulse) 的に瞬時に供給する技法 (J. Crystal Growth, 93 (1988)、201~206 頁参照) をもって成長反応系に添加する場合にあって、この様な予備混合が行える緩衝領域を設けて於けば、原料ガスのほぼ均等な分散が達成されるなどの利点がある。また、変調ドーピング (modulation dope) 電界効果型トランジスタ (MODFET) 用途の変調ドーピング半導体層の成長に一般的に利用されるデルタ (δ) ドーピング技法 (供給量をデルタ関数的に瞬時に変化させる方法) に類似した方法を採用した場合でも、緩衝領域の配置は原料ガス等の均一な流通を助長する役目を果たす。上記の予混合領域が配置されている成長環境が創出されていることを前提とすれば、本発明が提示するところの平板状体或いは球状体の大きさは III 族原料ガスの成長反応系への供給時間を正確に制御する簡便な手法をもって制御できる。

【0024】本発明では、発光層を母相材料と発光体との混合体から形成する。発光体は、第 1 層若しくは第 2 層を構成する III 族化合物半導体から構成される母相内に埋没させる、或いは母相で被覆するのを理想とする。発光体の周囲に出来るだけ均質な応力場を創出するためである。これを達成するには、母相からの発光体の露出を回避するため母相の層厚は発光体の高さ或いは直径より最低でも約 20 から 30% 大きく (厚く) する必要がある。発光体の直径に対して 20% を越える層厚の母相であれば、発光体をほぼ完全に被覆することができる。一方、許容される母相の層厚の最大値は発光

体の直径に関連して決定される。直径を最大8nmとする発光体に適合する母相の層厚は最大50nmである。

12nm以下の直径の発光体に適合する母相の層厚は最大15nmである。母相の層厚調整は主として成長速度を制御することにより行う。

【0025】図7に本発明に係わる発光層の構成の一例を掲示する。インジウム含有III族窒化物化合物半導体からなる発光体(111)(前記図5中の113~116を含むものである)は母相(119)内に分散して存在する。云わば、本発明で利用する発光層は母相中に発光体が散在させてなるものである。従って、本発明に係わるas-grown状態に於ける発光層を均質性の観点から評するに、従来の発光層の如く層厚方向に或いは層の横(水平)方向に必ずしも均質ではないのが本発明の発光層の特異とするところである。発光体(111)と母相(119)とからなる発光層(104)は第1層(108)と第2層(109)との中間に配置する。大多数の発光体(111)は第1層(108)の表面上に存在し、結果的に母相(119)内に埋没した状態となっている。この様な状態では母相の層厚は発光層の層厚にはほぼ一致する。第1層(108)表面上に発生した発光体(111)上に2次的に成長する発光体も存在するが、大多数の発光体(111)の底面部は第1層(108)に接触している。発光体(111)と第1層(108)とは、同一の構成主体系(III族窒化物化合物半導体系)からなるものの、発光体(111)にはインジウムが含有されている。これにより、第1層と発光体間には禁止帯幅に差異が生ずると共に、両者間には格子定数に差異が発生する。格子定数の差異は発光体と第1層との接触領域、即ち、発光体(111)の底部に格子不整合に基づく歪を発生させる。発光体の一部領域(発光体の底部)のみに局部的に歪応力が印加されるのを防止するために、本発明では発光体(111)の周囲を第1層と同一のIII族窒化物化合物半導体からなる母相(119)で囲繞する。これにより、発光体の周囲表面に印荷される歪応力が均等化される。発光体の周囲の応力場の均質化はまた発光体の体積(内容積)の均一化を招き、故に表面積の均一化を促進し、発光スペクトルの半値幅を峽帯化する等の好結果をもたらす。この均一化は例えば母相を当該母相の成長温度より高温に曝した際により顕著に発現する。

【0026】図8は本発明に係わる別の接合構造からなる発光部を示すものである。同図は、第2層(109)を、発光体に対して第1層を上回る格子不整合度を与えるIII族窒化物化合物半導体から構成する場合の好ましい発光部の構成例を示すものである。第1層を窒化ガリウム(GaN)、発光体を窒化ガリウム・インジウム結晶体、及び第2層を窒化アルミニウム・ガリウム混晶とする例がこれに該当する。大多数の発光体(111)の底部は第1層(108)に接触しており、その接触界面

には第1層(108)との格子不整合性に基づく格子歪が存在する。底部以外の発光体の表面を特に意識して囲繞しない限り、歪は発光体の底部に局部的に集中して存在する状態となる。しかし、開放されている発光体の表面を第2層の構成材料を主体として被覆すれば、発光体の周囲に掛かる応力場をより大とする方向で均質化するに効果がある。窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウム(InN)及び窒化アルミニウム(Al)はいずれも格子定数を異にする。窒化インジウムが最も大きな格子定数(3.533Å)を有し、窒化アルミニウムが最も小さい格子定数である3.111Åを有す。窒化ガリウムは両者の中間の3.180Åの格子定数をもっている(赤崎 勇編著、「III-V族化合物半導体」(1994年5月20日発行)、148頁の表7.1参照)。即ち、格子定数の差異は窒化インジウムと窒化アルミニウム間で最大となる。従って、発光体とする窒化ガリウム・インジウム結晶体との格子歪は窒化アルミニウム・ガリウム混晶を母相とすることをもってより増強されることとなる。

【0027】青色発光をもたらすのと同一のインジウム組成比を有する窒化ガリウム・インジウム結晶体であっても、その発光体の大きさをより大とすにに加え、母相材料の選択により青色よりも長波長側の発光を安定して放射する効果が得られる。特に、この効果は母相を第2層をなす窒化アルミニウム・ガリウム混晶から構成する場合に顕著に発現される。例えば、発光体がインジウム組成を2%以上10%以下とする窒化ガリウム・インジウム結晶体である場合、アルミニウム組成比が概ね、10%を越えた窒化アルミニウム・ガリウム混晶から母相を構成すると発光色は波長を490nm近傍とする青緑色帯域の発光が安定して得られる。更に、15%(0.15)程度のアルミニウム組成比の母相を構成する窒化アルミニウム・ガリウム混晶層からなる母相は、緑色帯域の発光にあってその発光中心波長の安定化並びに均一化に効果を有するものである。母相の構成は発光体からの発光波長との密接な関連がある。これには、定かではないが、発光体表面と母相との接触によって生ずる発光体表面領域の歪の発生に因る発光体表面領域に於けるバンド構造の変化が関与しているものと推定される。

【0028】第1層の表面上に上記の予備混合機構を適用してインジウム含有発光体を形成した後、その上に再び第1層を成すIII族窒化物化合物半導体を主体とする母相として成長させれば本発明に合致する発光層が設けられる。第1層に代替して第2層の構成材料を主体として母相として成長しても本発明に合致する発光層が得られる。これらの技法は、云わば発光体の表層に第1層若しくは第2層を積層する重層方式によって本発明に係わる接合を得る一手法である。重層方式には、発光体を形成した後、改めて第1層若しくは第2層を堆積する方法の他に、成膜環境へのインジウム原料の供給量を連続的

に変化させる成長技法もある。第1層の表面上への発光層の形成の初期段階に所望のインジウム組成比を与える気相組成比をもってインジウム原料を供給し、その後、成膜の中途よりインジウム原料の供給を遮断すれば、第1層上に発光体が配置され、発光体上に母相が配置されてなる発光層が得られる。本発明の本発明の構成からなる発光層は所謂、デルタ(δ)ドーピング技法等に習いインジウム原料の供給方式を工夫しても得ることができる。例えば、第1層表面上へ窒化ガリウム・インジウム結晶体(発光体)を含んでなる発光層を形成するに際し、層形成の初期にガリウム原料の供給量に対し過大なインジウム原料を瞬間的に供給し、極端に言えば層形成初期の瞬間にインジウム源のみを供給し、その後、インジウム源の供給を停止してガリウム源の供給を開始する成長技法もある。その他、窒化ガリウム・インジウム層の層厚方向の半ば自然的なインジウム濃度の変化(蓄積)を利用する方法もある。例えば、シクロペンタジエニルインジウム($C_5H_5In(I)$)ートリメチルガリウム($(CH_3)_3Ga$)ーアンモニア(NH_3)反応系を利用して830℃で窒化ガリウム・インジウム層を窒化ガリウム層上に成膜する際に、インジウムの気相組成比を0.50以上に設定すると窒化ガリウム層との界面近傍の領域に窒化ガリウム・インジウム結晶体が構成される。層厚の増大に伴いインジウム組成が減少して最終的には窒化ガリウムを主体とする層が形成される、窒化ガリウム・インジウムと窒化ガリウムとの疑似的な相分離現象を利用して形成する方法もある。

【0029】発光部(107)は第1層(108)と第2層(109)と、両者の中間に配置する発光層(104)との接合から構成する。本発明に係わる発光部の接合構成を以下に纏める。発光体を第1層を構成するIII族窒化物化合物半導体で囲繞した場合は(図7参照)、(イ)第1層と伝導形を相違する(伝導形を反対とする)第2層との接合、(ロ)第1層と発光体とのヘテロ接合、及び稀に(ハ)発光体と第2層とのヘテロ接合が含まれる。発光体を第2層の構成材料を主体としてなる母相で囲繞する場合(図8参照)は、(ニ)第2層と発光体とのヘテロ接合、(ホ)第1層と発光体の接触界面での第1層と発光体とのヘテロ接合、及び(ヘ)第2層と伝導形を相違する(伝導形を反対とする)第1層との接合が含まれる。特に、(ヘ)項に記す接合は発光体の直径が大となるにつれ、形成される機会は増す。発光体の凝縮力が増し、発光体の孤立傾向が強まり発光体間の間隙が拡幅するためと考慮される。発光層の介在により第1層と第2層とを空間的に分離する従来のダブルヘテロ(DH)接合構成にあって、発光層の一部の微小領域にピンホール(ピンによる搾孔の如く微小な孔の意)が意図せず発生して、その領域に於いて第1層と第2層とが図らずも接触する場合がある。上記した本発明に係わる(ヘ)の接合形態はこの様な従来のDH構造に不可効

力的に発生する第1及び第2層相互の接合とは明らかに相違するものである。本発明では、発光色に変化の与えるために発光体の大きさを意図的に変化を与えるが故に、(ヘ)項に記載の接合形態がもたらされるものである。発光体の大きさが増すに伴い発光体間の間隙が拡幅されると、その間隙に侵入する母相材料が増える。as-grown状態では発光体と母相との融合が注して顕著に発生しなくとも、発光体の形成時よりも更に高温環境下に暴露された場合には顕著な融合が発生する。母相材料と発光体より発光層を構成する本発明にあっては、この融合は結局は発光体のインジウム組成(濃度)の低下を招く。発光体のインジウム組成の低下の度合いはインジウムが拡散する余地が大である程、即ち、発光体間に存在する母相材料の量が多くなると顕著となる。従って、本発明では発光体のインジウム組成比の低下を抑制するために発光体の大きさが増すに連れ、発光体を囲繞するための母相材料の量、即ち、厚さを減ずる。

【0030】上記(ヘ)項に記載の接合形態の存在の有無は、例えば2次イオン質量分析法(英略称:SIMS)による構成元素の深さ方向の濃度プロファイルから判断できる。第1層の表面で第1層と第2層との接合が形成されており、尚且、第1層の表面上の或る領域に於いて第2層とインジウム含有発光体とが並存している状況は濃度プロファイル上、第2層の構成元素と発光体の構成元素が共存する領域が出現させる。また、第2層の構成元素と発光体の構成元素が第1層との境界に於いて急激な増加を示すプロファイルが出現する。

【0031】本発明では、第2層は発光層上に堆積するものとしている。従来技術に開示される様に窒化ガリウム・インジウム混晶発光層の形成を終了した後は、その上に窒化アルミニウム・ガリウム混晶を成膜するために成長温度をその混晶の成長に適する1000℃を越える温度に上昇させるのが通常である(Microelectronics Journal 25(1994)、651~659頁参照)。この昇温の間に、発光体をなす窒化ガリウム・インジウムからなる平板状体若しくは略球状結晶体は熱エネルギーを受容して発光体相互の融着が進行し、as-grown状態に於ける発光体の原型に変形を被る場合も観測される。図9は830℃で成長させたインジウム組成比を6%(0.06)とする窒化ガリウム・インジウムからなる発光体が、その成長終了後にアルミニウム組成比を10%(0.10)とし、層厚を約100nmとする窒化アルミニウム・ガリウム混晶層(第2層)の成膜温度である1100℃に昇温した際の、発光体の融着の状態を示す断面TEM像である。この様に発光体の形状は、試料断面のTEM(透過電子顕微鏡)法による観察、所謂、断面TEM法により知ることができる。昇温により一部の平板状の発光体(114)或いは略球体の発光体(116)は互いに融着している(124)。融着が活発に進行したことに因

ってもたらされたと推定される、あたかも層状をなした発光体(125)も認められる。

【0032】第1層、第2層及び発光層から構成される接合の数は単一に限定されない。また、接合を多重に重複させてなる多重量子井戸構造にあっても、その終端に上記の第1層/発光体/第2層からなる接合構成が包含されていれば、この多重量子井戸構造は本発明に係わる接合構成を具備しているものと見なす。何故ならば、井戸構造から発揮される特性そのものは、接合の数よりその構成に依るところが大であるからである。本発明に係

10 わる接合構成には次の様なものが挙げられる。
(a) 第1層/発光体/第2層(記号「/」は接合の存在を示す)

(b) 第1層/発光体/第1層/発光体/第2層(多重量子井戸の終端に本発明に係わる第1層/発光体/第2層からなる接合系を含む構造)

(c) 第1層/発光体/第2層/発光体/第2層/発光体/第2層(多重量子井戸構造となす開始端に本発明に係わる接合系を含む構造)など。

これらの接合構成はサファイア、炭化珪素(SiC)や酸化亜鉛(ZnO)等の窒化物化合物半導体の成膜用として、公知の材料を基板として堆積することができる。基板には、ハフニウム(Hf)等の金属製材料やヒ化ガリウム(GaAs)やリン化ガリウム(GaP)等の面心立方格子構造のIII-V族化合物半導体結晶若しくはシリコン(Si)等の元素(単体)半導体結晶も使用できる。何れの半導体結晶基板も導電形は不問である。基板表面をなす結晶面の面方位やオフアングル(off-angle: ミスオリエンテーション角度)等の仕様は低温緩衝層の成長方式や成長条件に鑑みて、当事者が適宜選択できる範囲にある。窒化ガリウム(GaN)と格子不整合度が0.5%未満と小さいリチウム(Li)とガリウム(Ga)或いはリチウムとアルミニウム(Al)との複合酸化物であるリチウムガーレート(Li₂GaO₃)やリチウムアルミネート(Li₂AlO₃)等も基板として使用できる。

【0033】更に、具体的には第1及び第2層並びに発光体からなる本発明に係わる接合構成を備えた発光素子として、次記の素子が例示できる。

(A) 珪素(Si)等のn形ドーバントがドーピングされたキャリア濃度を約 $1 \sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚が約 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ のn形窒化ガリウム(GaN)層からなる第1層、直径を約 $2 \sim 3 \text{ nm}$ とする球状をなしインジウム組成比を6%(0.06)とする窒化ガリウム・インジウム(Ga_{0.94}In_{0.06}N)発光体と窒化ガリウム母相からなる発光層、及びアルミニウム組成比を10%(0.10)とするマグネシウムと亜鉛がドーピングされたキャリア濃度を約 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚をおおよそ5から20nmとするp形の窒化アルミニウム・ガリウム混晶(Al_{0.10}Ga

0.90N)からなる第2層から構成されるヘテロ接合を備えた青色発光ダイオード。

(B) 硫黄(S)等のn形ドーバントがドーピングされたキャリア濃度を約 $1 \sim 20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚が約 $1 \sim 6 \mu\text{m}$ のn形窒化ガリウム(GaN)層からなる第1層、直径を約 $4 \sim 5 \text{ nm}$ とする球状でインジウム組成比を6%(0.06)~10%(0.10)とする窒化ガリウム・インジウム発光体とアルミニウム組成を約15%とする窒化アルミニウム・ガリウム混晶の母相とからなる発光層、及びアルミニウム組成比を約15%(~0.15)とするマグネシウムと亜鉛が添加されたキャリア濃度を約 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚をおおよそ5から15nmとするp形の窒化アルミニウム・ガリウム混晶(Al_{0.15}Ga_{0.85}N)からなる第2層から構成されるヘテロ接合を備えた、発光波長帯域を約480nm~560nmとする青緑系及び緑色系発光ダイオード。

(C) キャリア濃度を約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、層厚を約5~50nmの範囲とするn形の窒化ガリウム(GaN)或いは窒化アルミニウム・ガリウム層からなる第1層と、インジウム組成比を約5%~約10%とし、直径を約5nm以下とする球状の窒化ガリウム・インジウムからなる発光体と窒化アルミニウム・ガリウム混晶を主体として構成される母相とからなる発光層と、第1層と同様の仕様からなる第2層とのヘテロ接合系を周期的に重複してなる量子井戸構造を備えた短波長レーザーダイオード。

(D) キャリア濃度を例えば、約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、層厚を約5~50nmの範囲とするn形の窒化アルミニウム・ガリウム混晶(Al_xGa_{1-x}N: $0 \leq x \leq 1$)からなる第1層と、インジウム組成比を約2%(0.02)~8%(0.08)以下とし、直径を約5nm以下とする島球体状の窒化ガリウム・インジウムからなる発光体と窒化ガリウム母相とからなる発光層、第1層と同様の仕様からなる第2層とのヘテロ接合系を周期的に重複してなる量子井戸構造を備えた青色帯若しくは紫外帯レーザーダイオード。

【0034】

【作用】インジウム含有III族窒化物化合物半導体からなる発光体の大きさの縮小は発光波長を短波長化させる。発光体を囲繞する母相の存在は中心発光波長等の安定化をもたらす。

【0035】

【実施例】

(実施例1) 本発明の詳細を窒化ガリウム・インジウムからなる発光体を備えてなる青色発光ダイオードを例にして説明する。当該発光ダイオードの作製にあたり、結晶基板上に本発明に係わる接合構成を備えた積層体構造を形成した。基板には粒径を約0.3~3μmとするダイヤモンド砥粒による表面研磨工程を経て、両面研磨さ

れた(0001)面(C面)サファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶)を使用した。基板(101)の鏡面研磨された表面は、均一な低温緩衝層(102)の形成を促すために清浄化を施した。まず、アセトン(acetone)等の有機溶媒により脱脂して比抵抗を約18メガオーム(M Ω)とする超純水で水洗した後、市販の半導体工業用の高純度のフッ化アンモニウム(NH_4F)水溶液を使用して酸洗浄を施した。その後、再び超純水により水洗後、赤外線ランプから放射される赤外線を照射し表面を加温して乾燥させた。

【0036】清浄化したサファイア基板(101)を極く一般的な常圧方式のMOCVD成長炉に付帯するインターロック室内に室温で載置した。インターロック室内を一旦、分子篩(モレキュラーシーブ)を利用する吸着法で精製した高純度のアルゴン(Ar)ガスでパージ(purge)した。然る後、小型のターボ分子ポンプ及びロータリポンプを併用してインターロック室内を真空中に排気した。このアルゴンガスによるパージ操作並びに真空排気操作を交互に数回反復した後、最後はアルゴンガスをインターロック室内に充滿させた状態で暫時待機した。その後、アルゴンガスをガスノズル(図6参照)内を介して流通させてあるMOCVD反応炉とインターロック室とを隔離する無摺動型のゲート弁(gate valve)を開状態とし、インターロック室よりMOCVD反応炉へサファイア基板(101)を搬送した。サファイア基板(101)がMOCVD反応炉内に配置された基板支持台(サセプター)上の所定の位置に載置されているのをMOCVD反応炉に設けた監視用窓(ウィンドウ(window)フランジ)を介して確認後、アルゴンガスのMOCVD反応炉内への供給を停止し、代替にパラジウム(Pd)透過膜方式並びに深冷吸着方式を併用して高純度に精製された水素(H_2)ガスを流通し、水素ガスからなる雰囲気を出した。雰囲気構成する気体種を水素ガスに変換してから5分経過後、上記の基板支持台を冠する、セラミックヒーターをエレメントとする抵抗加熱型ヒーターに電源を投入し、基板(101)の温度を室温から1150℃に昇温した。基板(101)を同温度に40分間保持し、周知のサーマルエッチングを施した。

【0037】然る後、抵抗加熱型ヒーターへの供給電力量を減じて、基板(101)の温度を420℃に低下させた。420℃に降下後、温度が安定するに至る迄約25分間保持した。この間に反応炉へ供給する水素ガスの流量を毎分8リットル調整した。然る後、MOCVD反応炉内に載置された基板表面へ向けてノズル(図6参照)を介して、先ず窒素(N)源としたアンモニア(NH_3)ガスを毎分1リットルの流量で供給し、成長雰囲気を含む雰囲気とした。その後、アンモニアガスのMOCVD反応炉内への供給を継続した状態で、ガリウム(Ga)源の供給を開始し、窒化ガリウム(Ga

N)からなる低温緩衝層(102)の常圧MOCVD法による成膜を実施した。上記のガリウム源には、半導体工業用のトリメチルガリウム($(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$)を使用した。トリメチルガリウムの炉内への供給量は毎分 2×10^{-6} モル(mol.)とした。従って、窒化ガリウム(GaN)低温緩衝層の成膜時に於ける所謂、V/I比は約 2.2×10^4 となった。トリメチルガリウムの反応炉内への供給を20分間に亘り継続して、層厚を15nmとする低温緩衝層(102)を得た。同一成長条件下で得られる低温緩衝層は、断面TEM技法による観察では、この緩衝層は基板の表面を単結晶層で被覆する様に成長していた。

【0038】低温緩衝層(102)の成長はガリウム源としたトリメチルガリウムの成長反応系への供給を停止することをもって終了した。然る後に、反応炉に供給する気体種を水素からアルゴンガスに変換した。アルゴンガスの流量を3リットル/分、アンモニアガスの流量を1リットル/分とした流量条件下で基板(101)の温度を1100℃に上昇させた。基板(101)の温度が1100℃に到達した時点で水素ガスの反応炉への供給を毎分3リットルの流量をもって再開した。併行してアンモニアガスの反応炉への供給量を毎分6リットルに増加させた。この水素ガス或いはアンモニアガスの添加若しくは供給量の増加に伴う基板(101)の温度の短期的な揺らぎが解消された時点で、上記のガリウム源を反応炉へ供給した。ガリウム源は13℃に保持された液体トリメチルガリウムを毎分20ミリリットル(ml)の水素ガスによりバブリング(発泡)することをもって反応炉へ供給した。ガリウム源の蒸気を随伴する水素バブリングガスの反応炉への添加に同調させて、珪素(Si)のドーピングガスを反応炉へ供給した。珪素のドーピングガスには、体積濃度を約5ppmとする水素希釈のジシラン(Si_2H_6)ガスを使用した。当ジシランガスの流量は毎分10ミリリットルとした。ガリウム源等の供給を90分間に亘り継続して、キャリア濃度を約 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ とし、層厚を約 $3.2 \mu\text{m}$ とするn形の窒化ガリウムからなる本発明の云う第1層(108)を成長させた。

【0039】次に、基板(101)の温度を第1層の成長温度から発光体の形成温度である830℃に約10分間で降下させた。基板温度を降下させる間に、反応炉へのキャリアガスとしての水素ガスの供給を停止した。アンモニアガスの流量を毎分6リットル及びアルゴンガスの流量を毎分3リットルとした流量条件下に於いて、ガリウム源及びインジウム源の反応系への供給を開始した。インジウム源には、結合価を1価とするシクロペンタジエニルインジウム($\text{C}_5\text{H}_5\text{In(I)}$)を利用した。同インジウム源はベルチェ効果を利用した電子式恒温槽により65℃に保持し、昇華したインジウム源の蒸気は毎分120ミリリットルの水素ガスによりノズル

(図6)を介して反応炉内に随伴した。ガリウム源は電子式恒温槽により、0℃に保持し、毎分3.2ミリリットルの流量の水素ガスで反応炉内に随伴した。ガリウム及びインジウムの合計の供給量(III族元素の供給モル数の総量)に対するインジウムの供給量(モル数)の比率、所謂、インジウムの気相組成比は0.5であった。ガリウム源及びインジウム源の供給を15分間に亘り継続した後、III族原料の供給を停止して窒化ガリウム・インジウム結晶体からなる発光体(111)の形成を終了した。アンモニアガスの流量は6リットル/分に保持した。尚、発光体(111)の形成時には、成長系内に亜鉛(Zn)のドーピングガスを添加した。亜鉛のドーピング源には体積濃度にして約100ppmに高純度水素ガスで希釈されたジエチル亜鉛($(C_2H_5)_2Zn$)を使用した。

【0040】窒化ガリウム・インジウム結晶体からなる発光体(111)の形成時にも、図6に揭示したノズルを利用した。その際、第1の拡散板(図6に図番(122)で示す)の下面と第2の拡散板(図6に図番(123)で示す)の上面との間隔は2cmに固定した。即ち、基板の表面に到達する以前にインジウム源と窒素源(本実施例では $C_5H_5In(I)$ と NH_3)との予備的な混合を果たす空間領域の幅を2cmとした。この様な予混合を果たす条件下で形成した窒化ガリウム・インジウム発光体(111)の表面に波長を325nmとするヘリウム・カドミウムレーザー光を照射した。発光体(111)の成膜時には、上記の亜鉛のドーピング源の供給流量を毎分40ミリリットルとして比較的多量の亜鉛のドーピングを施しているため、ルミネッセンス強度は微弱であるが波長を約384nmとする近紫外帯スペクトルが出現した。また、断面TEM像からは窒化ガリウム・インジウム結晶体からなる発光体は直径に換算して約2~約3nmとする略球状体であると判断された。これらの発光体(111)は第1層(108)の表面上に密集して存在している。発光体の上方、或いは周囲には、窒化ガリウムを主体とする母相(119)が存在した。母相(119)の層厚は概ね、60nmと測定された。即ち、本実施例の発光層(104)は窒化ガリウム・インジウム結晶体からなる発光体と第1層を構成する窒化ガリウムを主体とする母相から構成されているものと認められた。as-grown状態で発光体が第1層の表面近傍に高密度に存在し、層厚の増加に伴いインジウム成分が薄れ窒化ガリウムへと相分離を生ずるが如く転化するの、成膜温度とインジウム気相組成比の選択に因るものと解釈された。

【0041】発光層(104)の形成を終了した後、基板(101)の温度を再び、1100℃に上昇させた。温度のハンチング(揺らぎ)が消衰する迄暫時、待機する間に成長炉内へ3リットル/分の流量をもって水素ガスの供給を再開した。1100℃に到達して約2分間を

経過して温度の揺らぎが微小となったと認められたため、成長炉内へのガリウム源及びアルミニウム源を添加した。トリメチルガリウム(ガリウム源)は電子式恒温槽により13℃に保持した。トリメチルガリウムの蒸気を随伴するバブリング用途の水素ガスの流量は毎分8.0ミリリットルとした。一方、アルミニウム源にはトリメチルアルミニウム($(CH_3)_3Al$)を使用した。トリメチルアルミニウムは電子式恒温槽により20℃の恒温に保持した。液化したトリメチルアルミニウムのバブリングに供する水素ガスの流量は5.0ミリリットル/分とした。ガリウム源及びアルミニウム源の供給を10分間に亘り継続して層厚を約100nmとする本発明の云う第2層(109)である窒化アルミニウム・ガリウム混晶を成長した。第2層(109)の成長時には、p形のドーパントとしてマグネシウム(Mg)を添加した。マグネシウムのドーピング源にはビス・メチルシクロペンタジエニルマグネシウム($bis-(CH_3C_5H_4)_2Mg$)を利用した。ドーピングされたマグネシウムの原子濃度は2次イオン質量分析法(SIMS)に依れば、約 $2 \times 10^{19} cm^{-3}$ であった。一方、一般的な電解C-V法で測定される第2層(109)の表面のホール(正孔)濃度は約 $1 \times 10^{17} cm^{-3}$ であった。また、室温のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルのバンド端波長から算出した第2層を構成する窒化アルミニウム・ガリウム混晶のアルミニウム組成比は10%(0.10)であった。

【0042】第2層(109)の窒化アルミニウム・ガリウム混晶($Al_{0.10}Ga_{0.90}N$)上には、マグネシウム(Mg)をドーピングしたp形の窒化ガリウム(GaN)層をコンタクト層(106)として堆積した。コンタクト層(106)のキャリア濃度は約 $6 \times 10^{17} cm^{-3}$ とし、層厚は約100nmとした。コンタクト層(106)の成長終了後、基板温度を1100℃より20℃/分の冷却速度で800℃に降温した。更に、800℃に降下した後、同温度に正確に20分間保持した。20分間経過後、自然冷却により室温近傍の温度迄、冷却した。

【0043】発光層(104)の成膜温度(830℃)より高温(1100℃)の環境下での保持過程を経過した後、冷却された発光部を断面TEM法により観察した。図10に高分解能モードで撮像された発光部のTEM像を模式的に示す。発光体(111)の多くは第1層(108)の表面上に在り、相互に融着を繰り返して外形を大となしたと想像される発光体(124)も存在した。発光体の融合が特に顕著に進行したと推定される一部の領域では、半ば層状となった発光体も確認された。透過電子顕微鏡の観測視野内の領域では、第1層と第2層との接合が形成されている領域は殆ど観察されなかった。

【0044】形成した積層体を用いて発光ダイオード

(LED)を作製した。n形電極(126)は電極を形成する予定の領域に在る上記の積層体の一部を深さ方向にエッチング除去して、露呈したn形窒化ガリウム(GaN)からなる第1層(108)の表面上に形成した。一方、p形電極(127)はコンタクト層(106)上に形成した。図11にLEDの断面模式図を示す。作製したLEDに順方向に5ボルト(V)程度の電圧を印加して20~30ミリアンペア(mA)の順方向の電流を流通したところ青色の発光が得られた。発光スペクトルの中心波長は大凡、445nmであった。半導体素子封止用の一般的なエポキシ樹脂でモールドした後に測定した発光出力は約0.8~約1.0ミリワット(mW)程度であり、発光出力的には、従来の青色LEDと比較して遜色ないものとなった。しかし、本実施例に記載した本発明に係わる接合構成を備えたLEDから放射される青色発光スペクトルの半値幅は従来のLEDのそれに比べ、約1/2の30nm程度と大幅な改善が達成された。

【0045】(実施例2)窒化ガリウム・インジウムからなる発光体の大きさ(高さ若しくは直径)及び第2層の窒化アルミニウム・ガリウム混晶層のアルミニウム組成比を異にし、積層構成等他の要件は上記の実施例1に記載と全く同一としてLEDを構成した。

【0046】本実施例では、発光体のインジウムの組成比を上記の青色発光が得られるLEDの場合と同一の6%(0.06)とした。一方、発光体の直径は約3~4nmとした。発光体の直径の調節は単に、発光体形成時のIII族原料の反応炉への供給継続時間を短縮することをもって行った。実施例1に記載の発光体の形成条件をそのまま踏襲しながらも形成時間は3分に短縮した。他方、第2層をなす窒化アルミニウム・ガリウム混晶のアルミニウム組成比は実施例1の10%(0.10)から12%(0.12)に増加させた。このアルミニウム組成比の増加は同混晶層の成長時に実施例1と同量のトリメチルガリウム供給量に対してトリメチルアルミニウムの反応炉への供給量を実施例1に比し30%増量させることをもって実施した。

【0047】図12は一般的なイオンシニング(ion-thinning)により薄層化した積層体の断片から撮像された断面TEM像である。実施例1記載の青色LEDの発光部では殆ど視認されなかった第1層(n形窒化ガリウム層)(108)と第2層(p形窒化アルミニウム・ガリウム混晶層($\text{Al}_{0.12}\text{Ga}_{0.88}\text{N}$))(109)とが直接接触して接合を形成している領域(110)の存在が認められた。この接合が形成されている第1層(108)表面の領域は、倍率を20万倍とする明視野断面TEM法による観察視野内で変化し、概ね5~40%程度であった。球面状発光体(115)の大きさ(直径)はおおよそ3~4nmであった。球面状発光体(115)の周囲には第1層(108)を構成する窒化

ガリウムから主に構成される母相(119)が配置されていると認められた。母相(119)の層厚は約15nmであった。観察結果を要約すれば、本実施例に係わる発光層(104)は、直径を約3~4nmと青色発光用途に比較しより大とする発光体が混在した窒化ガリウムを主体とする母相から構成されてなるものであった。

【0048】この球面状発光体(115)を含む発光部を備えた上記の積層体からLEDを構成した。発光波長の中心は約490nmであり、発光色は青緑色となった。即ち、発光体を構成する窒化ガリウム・インジウム結晶体のインジウム組成比を変化させることなく、発光体の大きさ並びに上部クラッド層である第2層のアルミニウム組成を増加させる単純な操作により、発光波長が青色より長波長側に移行したLEDが得られた。窒化ガリウムにアルミニウムを含有させ窒化アルミニウム・ガリウム混晶となせば、格子定数は窒化ガリウムより小となる。逆に、窒化ガリウムにインジウムを含有させた窒化ガリウム・インジウムとなせば格子定数は大の方向にずれる。従って、発光体の周囲を被覆する第2層の窒化アルミニウム・ガリウム混晶のアルミニウム混晶比をより大とすれば、発光体を構成する窒化ガリウム・インジウムとの格子不整合度は増加する。この格子不整合度の増加により、発光体が被る歪応力も増長される。発光体の直径が小であれば、即ち、発光体の体積が小となるに従い、発光体に印荷される歪応力もより増加すると考慮される。第2層を構成する窒化アルミニウム・ガリウム混晶のアルミニウム組成比の増大並びに発光体の体積の増加に起因する発光波長の長波長化の一因には、このような格子の不整合性の増大に伴う発光体内部の或いはまた発光体表面での歪みに因る発光体を構成する半導体物質のバンド構造の変化が寄与しているものと推定される。

【0049】(実施例3)窒化ガリウム・インジウムからなる発光体の大きさ(直径)、及び第2層の窒化アルミニウム・ガリウム混晶層のアルミニウム組成比を異にしてなるLEDを構成した。

【0050】本実施例では、インジウムの組成比を上記の青色及び青緑色LEDの場合と同一の6%(0.06)としながらも、直径を約5nmとする窒化ガリウム・インジウム結晶体からなる発光体を利用した。発光体の直径の調節は単に、発光体形成時のIII族原料の反応炉への供給継続時間を短縮することをもって行った。実施例1に記載の発光体の形成条件をそのまま踏襲しながらも形成時間は2分に短縮した。実施例1~3を通じて判明したことであるが、形成時間の増長に対して発光体の直径は直線的に増加する関係にはなかった。直径は形成時間に対して下に凸の非線形的な関係をもって増加し始める。これは発光体の直径が増加するには或る程度の時間的な猶予(所謂、立ち上がり時間)を要することを意味している。発光体の形成を終了した後、引き続き第2層の発光層上への成膜を継続して実施した。第2層を

なす窒化アルミニウム・ガリウム混晶のアルミニウム組成比は、実施例1の10% (0.10) 及び実施例2の12% (0.12) から15% (0.15) に増加させた。このアルミニウム組成比の増加は同混晶層の成長時に実施例1と同量のトリメチルガリウム供給量に対して、トリメチルアルミニウムの反応炉への供給量を実施例1に比し60%増量させることをもって実施した。

【0051】一般的なイオンシニング (ion-thinning) により薄層化した積層体の断片を利用した断面TEM法による観察では、実施例2記載の青緑色LEDの発光部と同様に第1層 (n形窒化ガリウム層) と第2層 (p形窒化アルミニウム・ガリウム混晶層 (Al_{0.15}Ga_{0.85}N)) とが直接、接触して接合を形成している領域の存在が認められた。第1層と第2層との接合が形成されている領域は青緑色LEDの場合に比し更に広範囲に拡張されていた。発光体が占有する第1層の表面の領域は、断面TEM法に於ける観察視野に依って顕著な相違が認められたが概ね、30%~60%程度であった。他の約40%~約70%の領域は第1層と第2層とが直接接合する領域であった。発光体の大きさは概ね5nmであった。発光体の周囲には窒化ガリウムを主体とする母相が配置されてはいるものの、発光体の形状が大となるに伴い母相の層厚も薄くなっているのが認められた。このため、発光体相互間の間隙を完全に埋没するには至らず、不完全な被覆状態の領域には、第2層が侵入して発光体間を占有する状態にあった。即ち、約6nmの層厚の発光層は、結果として窒化ガリウム (第1層) と窒化アルミニウム・ガリウム混晶 (第2層) との混在物から構成されるものとなった。構成比率からすれば、電界放射型の分析電子顕微鏡による透過電子顕微鏡法による分析では、窒化アルミニウム・ガリウム混晶が母相の約6割の領域を占有していた。

【0052】図13はSIMS分析による積層体の最表層から基板側の深部に至る構成元素の深さ方向の分布を示すプロファイルである。同図に於いて、縦軸は構成元素 (ガリウム、インジウム、アルミニウム及び窒素) のイオンの計測数 (イオンカウント) を示している。或る元素のイオンカウントが大となる領域には、その元素が高濃度に存在していることを示している。イオンカウント (ion count) がベースライン (基線) より明らかに増量している領域では、その元素が構成元素として存在していることを表している。この観点からすれば、積層体を構成する各構成層の構成元素種に応じて相応の分布を呈している。しかし、発光部 (107) の構成元素の濃度プロファイルは特異なものとなった。即ち、アルミニウムのイオンカウントが顕著に増量する領域とインジウムイオンのカウントに増量をきたす領域とがほぼ重複していることである。更には、アルミニウムイオンの強度に急激な低下をきたす位置とインジウムイオン強度が低下する位置とはほぼ一致した。SIMS分

析に於いて、一次イオンビーム (入射ビーム) を酸素 (O₂) イオン或いはセシウム (Cs) イオンと変更してもこのアルミニウムとインジウムが共存することを示す濃度プロファイルは再現された。また、通常のSIMSとは異なる質量分離法を利用した飛行時間 (Time of Flight: 略称TOF) 型SIMSを利用した分析でも、図13に示すと同様のプロファイルが得られた。発光部 (107) を構成するアルミニウムを含む層とは紛れもなく第2層 (109) をなす窒化アルミニウム・ガリウム層である。また、インジウムを故意に添加した層とは発光体 (111) を構成する窒化ガリウム・インジウムを含む窒化ガリウム母相 (119) 以外にはない。この積層構成上の事情をもつて、この特異なプロファイルを現実として解釈すれば、窒化ガリウム・インジウム発光体と第2層の窒化アルミニウム・ガリウム混晶とが共存する領域が存在することを意味している。また、アルミニウム及びインジウムイオンの強度が急激に増加する位置が第1層 (108) との界面 (129) にほぼ一致することから (図13参照)、第2層と発光体は第1層 (108) 表面上の或る領域範囲に共存していると判断された。端的に記述すれば、本実施例に記載の発光部は図5に揭示した如くの本発明に係わる接合構成が具現化されたものであって、図13に揭示した濃度プロファイルは発光体の大きさ (体積) が小となる場合に特異的に出現するものであると解析された。

【0053】この接合構成からなる発光部を備えた上記の積層体よりLEDを構成した。発光波長の中心は約520nmであり、発光色は緑色となった。即ち、緑色発光に対応するエネルギーギャップを有し、成長自体が困難な高インジウム組成比の窒化ガリウム・インジウム混晶を敢えて採用せずに、発光体を構成する窒化ガリウム・インジウム結晶体のインジウム組成比を青色用途のそれに比し変化させることなく、発光体の大きさ並びに母相の構成に変更を加え、尚且上部クラッド層である第2層のアルミニウム組成を増加させる単純な操作により、純緑色に相当する発光を呈するLEDが実現される利点がもたらされた。

【0054】 (比較例) 従来例に倣い (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34 (1995)、L1332~L1335頁参照)、インジウム組成比を0.45とする、高インジウム組成比の窒化ガリウム・インジウム混晶層からなる層状の発光体を備えた緑色LEDを作製した。このLED用途の積層体は概略、実施例1に記載の次の手順に従い成長させた。基板としては、実施例1記載のサファイアC面を用いた。この基板表面上に実施例1に記載の窒化ガリウム (GaN) からなる低温緩衝層を堆積した後、珪素 (Si) をドーピングしたn形の窒化ガリウム層を第1層として形成した。然る後、成長温度を1100℃から550℃に降温させた。基板の温度が安定するのを見計らった上で、窒化ガリウ

ム・インジウム混晶の成長を開始した。ガリウム及びインジウムの III 族原料の供給を 5 分間に亘り継続して層厚を約 5 nm とする層状発光体を形成した。この高インジウム組成比からなる発光層の表面にはインジウムの液滴が高密度に存在しており、表面は鋭利な凹凸ではないものの曲面的な起伏を有する凹凸の激しいものとなった。同発光層のインジウム組成比は表面が粗いためか、あるいは低温での成長のため結晶性が劣るためか、フォトルミネッセンス (PL) スペクトル上には窒化ガリウム・インジウム混晶に帰結されるピークは検出されず、フォトルミネッセンス (PL) 法からはインジウム組成比を求めるのは困難であった。このため、SIMS 分析によりガリウムとインジウムのイオン強度を計測して、その強度比からインジウム組成比を算出した。イオン強度も測定位置に依存して大きく変化し、インジウムの液滴の存在を示すと考慮される全インジウムイオンの信号のみ取得される領域も認められた。ガリウムとインジウムのイオン信号が同時にカウントされる領域での両イオンの強度比から算出したインジウム組成比を平均すれば約 0.47 程度であった。

【0055】実施例 1 に従い成長温度を 1100℃ に変更した上で、発光層上には実施例 1 と同様に p 形の窒化アルミニウム・ガリウム混晶からなる第 2 層並びに p 形の窒化ガリウム (GaN) からなるコンタクト層を順次、積層させた。実施例 1 記載の過程を模して冷却後、積層体の断面を露呈する薄片をアルゴンイオンを利用したイオンシンニング法により作製して、断面 TEM 法による発光部の接合構成の観察に供した。この観察に依れば、発光部は当然のことながら第 1 層 (n 形窒化ガリウム層)、発光層 (高インジウム組成比 (0.45) の窒化ガリウム・インジウム混晶) 及び第 2 層 (p 形の窒化アルミニウム・ガリウム混晶) から構成されるものとなった。発光層は発光体と母相との混在体ではなく、断面 TEM 法で撮像された格子像から判断しても明らかに層状の物質から構成されるものであった。上記した第 1 層と第 2 層とは、発光層を介して明らかに空間的に分離されており、第 1 層と第 2 層とは直接接合されていることはなかった。即ち、本比較例に示す接合構成は、第 1 層と第 2 層が発光層により層間分離されている従来の様式のものであった。

* 40

LED の種類		本発明の LED	従来例の LED
明細書の記載箇所		実施例 3	比較例
特性項目	発光中心波長 (nm)	520 (nm)	530 (nm)
	波長の均一性	$\lambda \pm 12$ (nm)	$\lambda \pm 30$ (nm)
	発光スペクトルの半値幅 (nm)	35 (nm)	40 (nm)
	半値幅の範囲	32~40 (nm)	65~38 (nm)

【0059】

* 【0056】この様な従来の接合構成を具備した本比較例の積層体を構成する各構成層の構成元素 (ガリウム、アルミニウム、インジウム及び窒素) の深さ方向の濃度プロファイルを図 14 に示す。この深さ方向の濃度プロファイルは実施例 3 に記載と同一の SIMS 設備と同一測定条件下で得た。発光部 (107) に於ける構成元素の濃度プロファイルに注目すれば、アルミニウムイオンの強度が増大していることをもってその存在が呈示される第 2 層 (109) の窒化アルミニウム・ガリウム混晶層と発光層 (104) とは明らかに境界 (128) を接しており、実施例 3 の場合の如くインジウム含有体からなる発光体が第 2 層に包含されている事態とは見受けられなかった。同じく第 1 層 (108) と発光層 (104) との境界 (129) も明瞭に判別された。即ち、第 2 層 (109) は第 1 層 (108) の表面上に一律に形成された層状の発光層 (104) を介して空間的に分離された状態にあるのが SIMS 分析結果からも明瞭に判別された。

【0057】本比較例で得た積層体を使用して、実施例 1 に記載と同一の LED を作製した (図 11 参照)。直径 2 インチのウェハのほぼ全面に構成された約 12、000 個の LED の特性ををプローバーにより検査した。検査条件は順方向電圧を 4.5 V とし、順方向電流を 20 mA とした。LED からの発光色は不均一であり、青色、青緑色、緑色から黄色、赤色と様々であった。検査対象とした LED の中には、正常な pn 接合が具備されていれば顕現され得る整流特性を呈さず、よって発光を生じない素子も数量にして全体の約 15% 達していた。検査対象総数の約 30% に相当する LED は発光波長を約 510~約 530 nm とする緑色発光を呈した。中心発光スペクトルの半値幅は平均して約 40 nm であった。表 1 に緑色帯発光を呈する本比較例の LED と実施例 3 に係わる LED との特性、特に主要な特性の関する均一性について揭示する。本比較例に係わる従来の構成の発光層を有する LED は、本発明に係わる発光層を具備した LED に比較すれば、発光波長並びに発光中心スペクトルの半値幅の均一性に特に劣るものとなった。

【0058】

【表 1】

50 【発明の効果】発光体を低インジウム組成比の III 族窒

化合物半導体から構成するため、発光体としては発光層の形成が容易である。所望する発光波長に合致させるため発光体を構成するIII族窒化物化合物半導体のインジウム組成比に殆ど変更を加えることなく発光体の直径（表面積或いは内容積）の変更により、発光波長が変化させられる。即ち、青色、青緑色及び緑色光を発する発光素子を得るに成膜が容易な低インジウム組成比からなる発光体を共通して利用できる利便性がある。本発明に係わる発光体と母相材料との混合体からなる発光層は、発光中心波長及び発光スペクトルの半値幅の主要な発光特性の均一性を向上させる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の青色LEDの断面構造を示す模式図である。

【図2】図1の青色LEDを構成する積層体構成層の構成要素の深さ方向の濃度プロファイルを示す図である。

【図3】従来の緑色LEDの断面構造を示す模式図である。

【図4】窒化ガリウム・インジウム結晶体から得られる室温でのフォトルミネッセンススペクトルである。

【図5】本発明に係わる発光体の形状を示す模式図である。

【図6】本発明に利用したガスノズルの断面模式図である。

【図7】本発明に係わる発光層の構成を示す模式図である。

【図8】本発明に係わる発光層の別の構成例を示す模式図である。

【図9】発光体が融着した状態となることを説明するための模式図である。

【図10】発光層の断面TEM像の模式図である。

【図11】実施例1に記載のLEDの断面構造を示す模式図である。

【図12】実施例2に係わる青緑帯域発光素子用途の積層体の断片から撮像された断面TEM像の模式図である。

【図13】実施例3の積層体についてのSIMS分析に

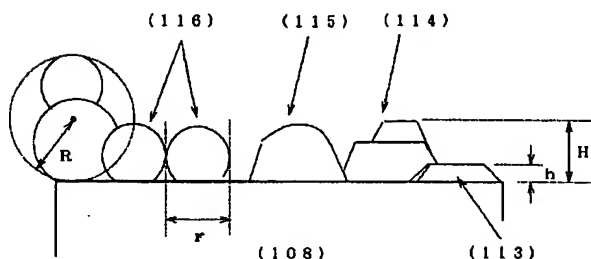
よる構成要素の深さ方向の分布を示すプロファイルである。

【図14】比較例に示した従来の緑色LED用途の積層体に関する構成要素の深さ方向の濃度プロファイルを示す図である。

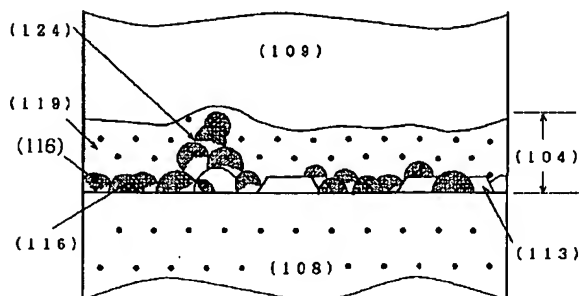
【符号の説明】

- (101) 基板
- (102) 低温緩衝層
- (103) 下部クラッド層
- (104) 発光層
- (105) 上部クラッド層
- (106) コンタクト層
- (107) 発光部
- (108) 第1層
- (109) 第2層
- (110) 第1層と第2層との接合が形成されている領域
- (111) 発光体
- (112) 第1層或いは第2層と発光体との接合領域
- (113) 島状の発光体
- (114) 平板状の発光体
- (115) 曲面状の発光体
- (116) 略球状の発光体
- (117) インジウム原料導入用配管
- (118) 被体積物
- (119) 発光層の母相
- (120) ノズル
- (121) 窒素原料導入用配管
- (122) 第1の円形拡散板
- (123) 第2の円形拡散板
- (124) 相互に融着した発光体
- (125) 相互の融着が進行して形成された層状の発光体
- (126) n形電極
- (127) p形電極
- (128) 発光層と第2層との境界
- (129) 発光層と第1層との境界

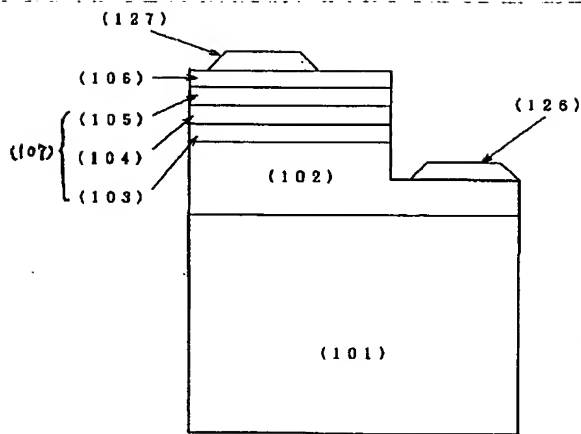
【図5】



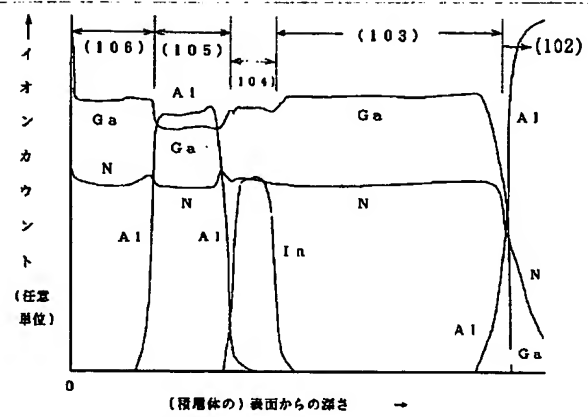
【図10】



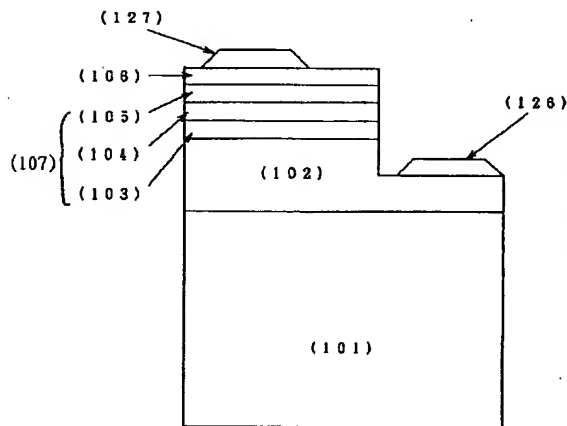
【図1】



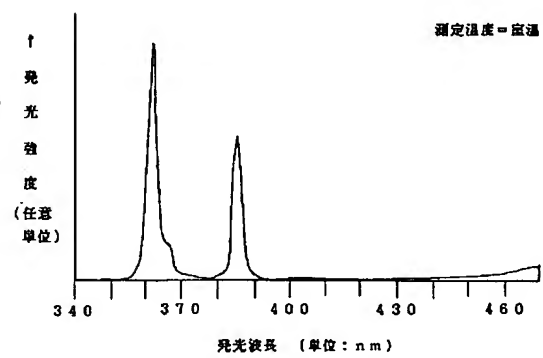
【図2】



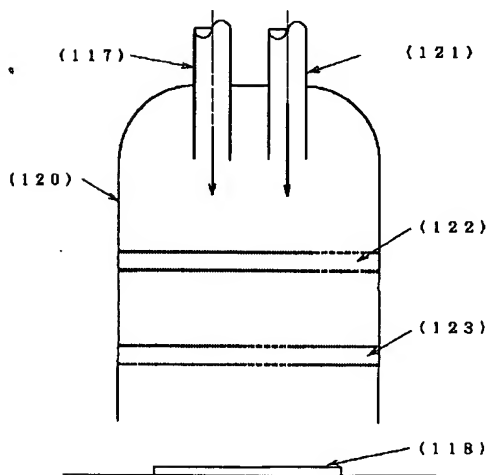
【図3】



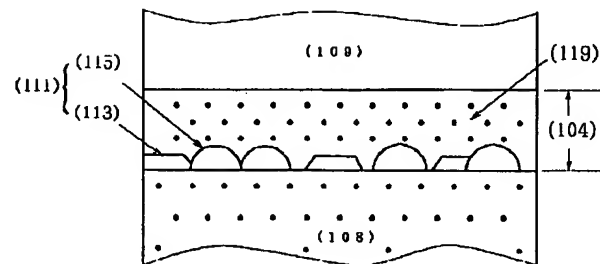
【図4】



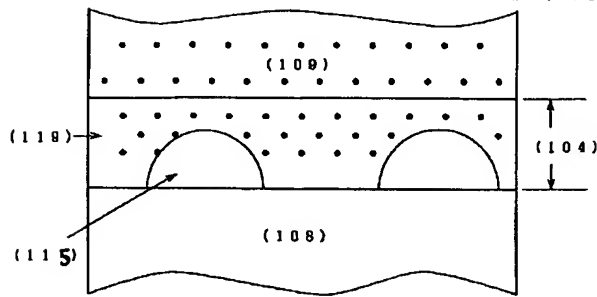
【図6】



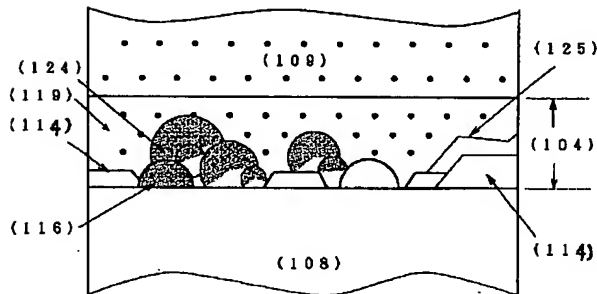
【図7】



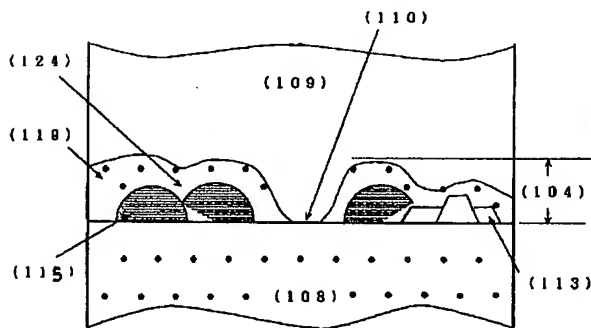
【図8】



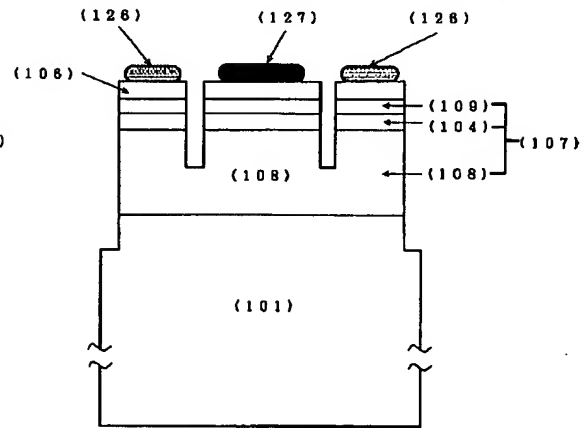
【図9】



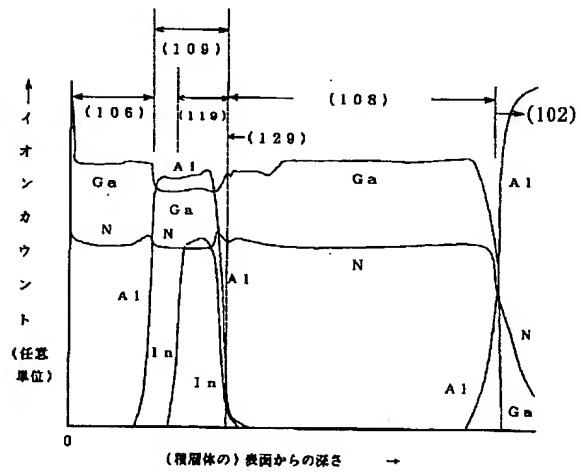
【図12】



【図11】



【図13】



【図14】

